

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 2 月 3 日 (03.02.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/010096 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 53/02 旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/011099
- (22) 国際出願日: 2004 年 7 月 28 日 (28.07.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-280660 2003 年 7 月 28 日 (28.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1008455 東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊 淳 (WATANABE, Jun) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 栗村 啓之 (KURIMURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 鈴木 茂 (SUZUKI, Shigeru) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 尾田 威 (ODA, Takeshi) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 清水 紀弘 (SHIMIZU, Norihiro) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BLOCK COPOLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ブロック共重合体組成物

(57) Abstract: A block copolymer composition which is excellent in the balance between transparency and impact resistance and is improved particularly in the impact resistance of products of high-shear injection by inhibiting the products from becoming anisotropic. A block copolymer composition obtained by blending two block copolymers which are each composed of a hard segment block part consisting of a block made mainly from a vinyl aromatic hydrocarbon and a soft segment block part consisting of a block made mainly from a conjugated diene and which are specified in the structure of the hard segment block part. The molded articles made from the composition by not only extrusion or blow molding but also injection are remarkably improved in impact resistance without lowering the transparency.

(57) 要約: 透明性と耐衝撃性のバランスに優れ、特に高剪断下で射出成形を行なった成形品に異方性を生じ難くすることにより、耐衝撃性に優れたブロック共重合体組成物を提供すること。ビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部からなるハードセグメントブロック部と共役ジエンを主体とするブロック部からなるソフトセグメントブロック部から構成されるブロック共重合体において、特定構造のハードセグメントブロック部を有するブロック共重合体を 2 種ブレンドすることにより、押出成形品やブロー成形品のみならず射出成形品においても透明性を悪化することなく耐衝撃性が極めて改良されたブロック共重合体。

明細書

ブロック共重合体組成物

技術分野

本発明は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体組成物に関し、とりわけ透明性及び耐衝撃性に優れ、ブロック共重合体組成物そのものとしても、各種熱可塑性樹脂との配合用としても有用であるブロック共重合体組成物に関する。

背景技術

ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなり、ビニル芳香族炭化水素含有量が比較的高いブロック共重合体は、その透明性や耐衝撃性等の特性を利用して、射出成形用途や、シート、フィルム等の押出成形用途等に幅広く使用されている。

とりわけブロック共重合体及びブロック共重合体を配合したスチレン系重合体組成物は、透明性、耐衝撃性等に優れることから、いくつかの提案がなされている。例えば、カップリングに先立つ2つの線状共重合体におけるビニル置換芳香族炭化水素ブロックの高分子量成分と低分子量成分の数平均分子量の比を3～7とした分岐状ブロック共重合体およびその製造方法（例えば、特開昭53-000286号公報参照）が、そして3つ以上のビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックを有する分岐状ブロック共重合体とその製造方法（例えば、特開平07-173232号公報参照）がある。

更にはビニル芳香族炭化水素ブロック部の分子量分布を2.3～4.5とした線状共重合体組成物、あるいはビニル芳香族炭化水素ブロック部の分子量分布が2.8～3.5で、かつブレンドによって製造される分岐状ブロック共重合体組成物（例えば、特開昭52-078260号公報参照）が、またビニル芳香族炭化水素ブロック部の分子量分布を2.8～3.5の範囲外とした分岐状ブロック共重合体を組み合わせる方法（例えば、特開昭57-028150号公報参照）が、夫々記載されている。

しかし、これらの方法では、ブロック共重合体及びそれを用いた各種熱可塑性樹脂との組成物は、透明性と耐衝撃性等のバランスが悪く、特に射出成形は高剪断下で成形を行なうため成形品に異方性を生じやすく、ある一方に対して強度が弱くなる等、成形品として十分なものではなかった。

発明の開示

本発明者らは、かかる現状に鑑み、押出成形品やブロー成形品だけでなく射出成形

品においても透明性と耐衝撃性等のバランスに優れるブロック共重合体組成物を得るべく種々の検討を行った結果、ビニル芳香族炭化水素を主体とするハードセグメントブロック部と共役ジエンを主体とするソフトセグメントブロック部から構成され、カップリング反応により製造されるブロック共重合体において、ある特定構造のハードセグメントブロック部を有するブロック共重合体を2種ブレンドすることにより、押出成形品やブロー成形品のみならず射出成形品においても透明性を悪化することなく耐衝撃性が極めて改良されることを見だし、本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、単量体単位として55～95質量%のビニル芳香族炭化水素および5～45質量%の共役ジエンからなるブロック共重合体組成物であって、下記成分A及び成分Bを、成分A/成分B=20～80/80～20（質量比）の範囲の混合割合で含有することを特徴とするブロック共重合体組成物に関する。

成分Aは、

- (1) 単量体単位として55～95質量%のビニル芳香族炭化水素および5～45質量%の共役ジエンからなり、
- (2) ビニル芳香族炭化水素を主体とするハードセグメントブロック部と共役ジエンを主体とするソフトセグメントブロック部から構成され、
- (3) ハードセグメントブロック部が、分子量の異なる2種のビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部S1及びS2からなり、S1及びS2の数平均分子量をそれぞれM1及びM2とすると、M1が75000～170000及びM2が14000～30000の範囲で、かつその比M1/M2が4～9の範囲にあり、S1及びS2の割合がS1/S2=6～35/65～94（モル比）の範囲にあり、
- (4) カップリング反応により製造されるブロック共重合体であり、

成分Bは、

- (1) 単量体単位として55～95質量%のビニル芳香族炭化水素および5～45質量%の共役ジエンからなり、
- (2) ビニル芳香族炭化水素を主体とするハードセグメントブロック部と共役ジエンを主体とするソフトセグメントブロック部から構成され、(3) ハードセグメントブロック部が、分子量の異なる2種のビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部S3及びS4からなり、S3及びS4の数平均分子量をそれぞれM3及びM4とすると、M3が80000～160000及びM4が4000～12000の範囲で、かつその比M3/M4が13～22の範囲にあり、S3及びS4の割合がS3/S4=5～30/70～95（モル比）の範囲にあり、
- (4) カップリング反応により製造されるブロック共重合体である。

発明の効果

本発明で得られるブロック共重合体組成物は、ブロック共重合体組成物そのもの或いは各種熱可塑性樹脂と配合した樹脂組成物としても、押出成形、ブロー成形、射出成形等、多種多様な成形加工法に供することが出来、いずれにおいても透明性と耐衝撃性のバランスが極めて良好な成形加工品を得ることが出来る。

本発明のブロック共重合体組成物から、何故にこのような透明性や耐衝撃性が良好な成形加工品が得えられるかのメカニズムについては、必ずしも明らかではないが、次のように推定される。本発明のブロック共重合体組成物は、その一次分子構造において、平均分子量、分子量分布、組成分布などがこれらの特性の発現に対して有効な範囲にあること、得られた成形体が規則正しいミクロ層分離構造からなり、所謂マクロ層分離構造を発生しないこと（組成物中の成分同士がおおよそ1 μ m以上のマクロ相分離構造を数多く形成する場合、可視光を散乱して透明性が低下する）、及び形成されたミクロ層分離構造中のソフトセグメントが高い連続性をもってつながる比率が高いこと、などのためと思われる。

図面の簡単な説明

図1：エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基に由来するメチンプロトン（図1の●印のついたプロトン）

図2：エポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基に由来するメチンプロトン（図2の◎印のついたプロトン）

発明を実施するための最良の形態

本発明のブロック共重合体組成物に用いられるビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等で、特に一般的ななものとしてはスチレンが挙げられる。これら1種のみならず2種以上の混合物として用いても良い。

また、共役ジエンとしては、炭素数が4ないし8の1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられるが、特に一般的なものとしては、1,3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これら1種のみならず2種以上の混合物として用いても良い。

本発明のブロック共重合体組成物は、該共重合体組成物の全質量に基づいて、単量体単位として55～95質量%のビニル芳香族炭化水素および5～45質量%の共役ジエンからなる。

該ブロック共重合体組成物が単量体単位として95質量%を超えるビニル芳香族炭化水素および5質量%未満の共役ジエンからなる場合は、該ブロック共重合体組成物の耐衝撃性が劣るようになり好ましくない。一方、該ブロック共重合体組成物が単量体単位として55質量%未満のビニル芳香族炭化水素および45質量%を超える共役ジエンからなる場合も、該ブロック共重合体組成物は透明性、成形加工性、剛性、熱安定性等が劣るようになり、やはり好ましくない。

なお該ブロック共重合体組成物が、該共重合体組成物の全質量に基づいて単量体単位として60～85質量%のビニル芳香族炭化水素および15～40質量%の共役ジエンからなると、得られるブロック共重合体組成物は耐衝撃性および透明性のバランスが一層良好なものになり好ましく、単量体単位として65～80質量%のビニル芳香族炭化水素および20～35質量%の共役ジエンからなると、得られるブロック共重合体組成物の耐衝撃性、透明性、成形加工性等の物性バランスがなお一層良好なものになり、さらに好ましい。

本発明のブロック共重合体組成物は、成分A及び成分Bを、成分A／成分B＝20～80／80～20（質量比）の範囲の混合割合で含有する。

ここで成分Aは、(1)単量体単位として55～95質量%のビニル芳香族炭化水素および5～45質量%の共役ジエンからなり、(2)ビニル芳香族炭化水素を主体とするハードセグメントブロック部と共役ジエンを主体とするソフトセグメントブロック部から構成され、(3)ハードセグメントブロック部が、分子量の異なる2種のビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部S1及びS2からなり、S1及びS2の数平均分子量をそれぞれM1及びM2とするとき、M1が75000～170000及びM2が14000～30000の範囲で、かつその比M1／M2が4～9の範囲にあり、S1及びS2の割合がS1／S2＝6～35／65～94（モル比）の範囲にあり、(4)カップリング反応により製造されるブロック共重合体である。

一方の成分Bは、(1)単量体単位として55～95質量%のビニル芳香族炭化水素および5～45質量%の共役ジエンからなり、(2)ビニル芳香族炭化水素を主体とするハードセグメントブロック部と共役ジエンを主体とするソフトセグメントブロック部から構成され、(3)ハードセグメントブロック部が、分子量の異なる2種のビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部S3及びS4からなり、S3及びS4の数平均分子量をそれぞれM3及びM4とするとき、M3が80000～160000及びM4が4000～12000の範囲で、かつその比M3／M4が13～22の範囲にあり、S3及びS4の割合がS3／S4＝5～30／70～95（モル比）の範囲にあり、(4)カップリング反応により製造されるブロック共重合体である。

成分Aが、単量体単位として95質量%を超えるビニル芳香族炭化水素および5質量%未満の共役ジエンからなる場合は、最終的に得られるブロック共重合体組成物の

耐衝撃性が劣るようになり好ましくない。一方、成分Aが、単量体単位として55質量%未満のビニル芳香族炭化水素および45質量%を超える共役ジエンからなる場合も、最終的に得られるブロック共重合体組成物は透明性、成形加工性、剛性、熱安定性等が劣るようになり、やはり好ましくない。

なお成分Aが、単量体単位として60～90質量%のビニル芳香族炭化水素および10～40質量%の共役ジエンからなると、最終的に得られるブロック共重合体組成物は耐衝撃性および透明性のバランスが一層良好なものになり好ましく、単量体単位として65～85質量%のビニル芳香族炭化水素および15～35質量%の共役ジエンからなると、最終的に得られるブロック共重合体組成物の耐衝撃性、透明性、成形加工性等の物性バランスがなお一層良好なものになり、さらに好ましい。

次に、成分Aは、ビニル芳香族炭化水素を主体とするハードセグメントブロック部と共役ジエンを主体とするソフトセグメントブロック部から構成される。

ここで、ビニル芳香族炭化水素を主体とするハードセグメントブロック部とは、単量体単位として70～100質量%のビニル芳香族炭化水素と0～30質量%の共役ジエンからなるブロック部を指す。そしてビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部が、単量体単位として80～100質量%のビニル芳香族炭化水素と0～20質量%の共役ジエンからなるブロック部であると、最終的に得られるブロック共重合体組成物の剛性が良好になるため好ましく、単量体単位として95～100質量%のビニル芳香族炭化水素と0～5質量%の共役ジエンからなるブロック部であると更に好ましく、単量体単位としてビニル芳香族炭化水素からなるブロック部であると一層好ましい。

なお、ビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部が、単量体単位としてビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体ブロックである場合、単量体単位の配列様式はランダム構造であってもテーパー構造であってもよく、またブロック構造であっても構わない。なおブロック構造としては、例えば共役ジエンブロック部をD、ビニル芳香族炭化水素ブロック部をVと表した時にV-D-V（なおDの両側のVの重合度は等しくても、異なっても構わない）で表される構造等が挙げられる。

また、共役ジエンを主体とするソフトセグメントブロック部とは、単量体単位として60～100質量%の共役ジエンと0～40質量%のビニル芳香族炭化水素からなるブロック部を指す。ここで共役ジエンを主体とするブロック部が、単量体単位として70～100質量%の共役ジエンと0～30質量%のビニル芳香族炭化水素からなるブロック部であると、得られるブロック共重合体の耐衝撃性が良好になるため好ましく、単量体単位として共役ジエンからなるブロック部であると一層好ましい。なおソフトセグメントブロック部として、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロック部を用いる場合は、単量体の配列様式はテーパー構造であっても

ランダム構造であってもどちらでも構わないが、好ましくはランダム構造が挙げられる。

さら、に成分Aでは、ハードセグメントブロック部が、分子量の異なる2種のビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部S1及びS2からなり、S1及びS2の数平均分子量をそれぞれM1及びM2とすると、M1が75000～170000及びM2が14000～30000の範囲で、かつその比M1/M2が4～9の範囲にあり、S1及びS2の割合がS1/S2=6～35/65～94（モル比）の範囲にある。

成分Aのハードセグメントブロック部が、分子量の異なる2種のビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部からなることで、最終的に得られるブロック共重合体組成物の成型加工性が良好になる上に、透明性、耐衝撃性のバランスも良好になる。

そして、2種のビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部をS1及びS2と表した時、成分Aでは、それぞれの数平均分子量M1及びM2は、75000～170000及びM2が14000～30000の範囲にあることが必須である。S1の数平均分子量M1が75000未満であると、最終的に得られるブロック共重合体組成物の耐衝撃性が劣り170000を越えると、最終的に得られるブロック共重合体組成物の透明性が低下する。S2の数平均分子量M2が14000未満であると、最終的に得られるブロック共重合体組成物の透明性および耐衝撃性が劣り、30000を越えても最終的に得られるブロック共重合体組成物の耐衝撃性が低下する。なお最終的に得られるブロック共重合体組成物の成型加工性、透明性、耐衝撃性のバランスの点から、特に好ましいS1及びS2の数平均分子量の範囲としては、それぞれ100000～150000、15000～18000の範囲が挙げられる。

さらに、成分Aでは数平均分子量M1及びM2の比M1/M2が4～9の範囲にある。比M1/M2が4未満の場合は、最終的に得られるブロック共重合体組成物の成型加工性および耐衝撃性が劣り、比M1/M2が9を越える場合は最終的に得られるブロック共重合体組成物の透明性が劣る。最終的に得られるブロック共重合体組成物の成型加工性、透明性、耐衝撃性のバランスの点から、特に好ましい比M1/M2の範囲としては、5～8の範囲が挙げられる。

また、成分Aでは、S1及びS2の割合としてS1/S2=6～35/65～94（モル比）の範囲になるように該2種のブロック部の割合を設定する。これにより最終的に得られるブロック共重合体組成物の成型加工性、透明性、耐衝撃性バランスが良好なものになる。S1の割合が上記範囲の下限未満かつS2の割合が上記範囲の上限を越えるとブロック共重合体の耐衝撃性および透明性が劣り、S1の割合が上記範囲の上限を越えかつS2の割合が上記範囲の下限未満であるとブロック共重合体の成型加工性が低下するとともにやはり耐衝撃性が低下する。なおブロック共重合体の

成型加工性、透明性、耐衝撃性のバランスの点から、特に好ましいS1及びS2の割合として $S1/S2 = 10 \sim 30 / 70 \sim 90$ （モル比）の範囲が挙げられる。

ところで、成分Aの分子量は特に制限は無いが、本発明のブロック共重合体組成物の成型加工性の点から好ましい分子量の範囲を例示すると、数平均分子量として60000～160000、重量平均分子量として90000～220000となる。更に好ましくは数平均分子量として80000～140000、重量平均分子量として120000～200000となる。また成分Aの分子量分布も特に制限は無いが、本発明のブロック共重合体組成物の成型加工性の点から好ましい分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）の範囲を例示すると、1.2～1.8となり、更に好ましくは1.3～1.6となる。

そして成分Aはカップリング反応により製造されるブロック共重合体である。成分Aは、炭化水素溶媒中において有機リチウム化合物を開始剤に用いた通常のリビングアニオン重合法により得られる。ここでビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを単量体として使用し、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤に用いてアニオン重合してリビング活性末端を生成させた後に、カップリング剤を添加してリビング活性末端とカップリング剤を反応させるというカップリング反応を経て合成される。即ちカップリング反応とは、リビング活性部位を片末端に持つポリマー鎖をたばね、かつ結合させることをいう。そしてカップリング剤は、リビング活性部位が攻撃しうる反応サイトを1分子当たり2個以上有する、リビング活性部位を片末端に持つポリマー鎖をたばねかつ結合させることの出来る化合物である。

本発明ではカップリング剤には、反応サイトを1分子当たり2点有する2官能性カップリング剤を用いてもよいし、反応サイトを1分子当たり3点以上有する多官能性カップリング剤を用いてもよい。また多官能性カップリング剤を1種単独で用いてもよいし、2種以上の多官能性カップリング剤を併用してもよく、さらに1種以上の2官能性カップリング剤と1種以上の多官能性カップリング剤の併用も可能である。好ましくは多官能性カップリング剤を1種単独で用いるのがよい。

なお、カップリング反応を行う際、カップリング剤におけるリビング活性部位が攻撃しうる反応サイトは必ずしも完全に反応する必要はなく、一部は反応せずに残っていてもよい。さらに全てのリビング活性部位を片末端に持つポリマー鎖がカップリング剤の反応サイトと全てが反応している必要はなく、反応せずに残ったポリマー鎖が最終的に生成したブロック共重合体に残ってもよい。

そして、多官能性カップリング剤を使用した場合には、使用したカップリング剤の反応サイトが完全に反応した際に見込まれる分岐数よりも、少ない分岐数を有するブロック共重合体が、最終的に生成したブロック共重合体に混在していても構わないし、リビング活性部位にカップリング剤が置き換わっただけの、片末端にカップリング剤

のみが結合したポリマー鎖が最終的に生成したブロック共重合体に混在していても構わない。

このような場合、2官能性カップリング剤を用いた時の成分Aは、使用したカップリング剤の反応サイトが完全に反応したブロック共重合体、リビング活性部位にカップリング剤が置き換わって結合しただけのポリマー鎖、及びカップリング剤の反応サイトと反応せずに残ったポリマー鎖が混在したものとなる。また多官能性カップリング剤を用いた時の成分Aは、使用したカップリング剤の反応サイトが完全に反応した際に見込まれる分岐数に等しい分岐数を持つブロック共重合体、使用したカップリング剤の反応サイトが完全に反応した際に見込まれる分岐数よりも少ない分岐数を有するブロック共重合体、リビング活性部位にカップリング剤が置き換わって結合しただけのポリマー鎖、及びカップリング剤の反応サイトと反応せずに残ったポリマー鎖のいずれか2種以上が混在したものとなる。

ここで、本発明で用いられるカップリング剤としては、四塩化ケイ素や1, 2-ビス(メチルジクロロシリル)エタン等のクロロシラン系化合物、テトラメトキシシランやテトラフェノキシシラン等のアルコキシシラン系化合物、四塩化スズ、ポリハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステル、ポリビニル化合物、エポキシ化大豆油やエポキシ化亜麻仁油等のエポキシ化油脂などが挙げられる。

このようなカップリング剤の中で、1分子当たり2個の反応サイトを有する2官能性カップリング剤としてはジメチルジクロロシランやジメチルジメトキシシラン等がある。一方1分子当たり3個以上の反応サイトを有する多官能性カップリング剤としては、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラクロロシラン、テトラメトキシシランおよびテトラフェノキシシラン等がある。またエポキシ化油脂も、1分子当たり3個のエステル結合のカルボニル炭素があり、かつ長鎖アルキル基側には最低1個以上のエポキシ基を持つことから、多官能性カップリング剤となる。

本発明で好ましく用いられるカップリング剤は多官能性カップリング剤であり、その中で好ましいものとしてエポキシ化油脂が挙げられる。エポキシ化油脂にはエポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油等があるが、なかでもエポキシ化大豆油が特に好ましい。

エポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油のようなエポキシ化油脂は、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸のような不飽和酸を含む長鎖カルボン酸混合物のグリセリンエステルをエポキシ化した化合物である。よってこれらを多官能性カップリング剤として用いた場合、反応サイトが完全に反応した時に見込まれるブロック共重合体の分岐数は、リノレン酸残基1個にはエポキシ基3個およびカルボニル基1個が、オレイン酸残基1個にはエポキシ基1個およびカルボニル基1個が、リノール酸残基1個にはエポキシ基2個およびカルボニル基1個が存在するので、それぞれの構造に由来し

て分岐数 5、3 及び 4 のブロック共重合体が生成しうる。即ち反応サイトが完全に反応した時に分岐数 3～5 のブロック共重合体組成物が得られ、つまりブロック共重合体の分岐数は最大 5 となる。

続いて成分 B も、(1) 単量体単位として 55～95 質量%のビニル芳香族炭化水素および 5～45 質量%の共役ジエンからなり、(2) ビニル芳香族炭化水素を主体とするハードセグメントブロック部と共役ジエンを主体とするソフトセグメントブロック部から構成され、(4) カップリング反応により製造されるブロック共重合体であるという点は、成分 A と同じであり、成分 A で記載した要件が成分 B についても当てはまる。

しかし、成分 B は、(3) ハードセグメントブロック部が、分子量の異なる 2 種のビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部 S3 及び S4 からなり、S3 及び S4 の数平均分子量をそれぞれ M3 及び M4 とするとき、M3 が 80000～160000 及び M4 が 4000～12000 の範囲で、かつその比 $M3/M4$ が 1.3～2.2 の範囲にあり、S3 及び S4 の割合が $S3/S4 = 5 \sim 30/70 \sim 95$ (モル比) の範囲にあるという点が、成分 A とは異なる。次にこの点について説明する。

まず、成分 B のハードセグメントブロック部は分子量の異なる 2 種のビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部からなる。これにより最終的に得られるブロック共重合体組成物の成型加工性が良好になる上に、透明性、耐衝撃性のバランスも良好になる点は、成分 A と同じである。

しかし、成分 B では、2 種のビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部を S3 及び S4 と表した時、成分 B では、それぞれの数平均分子量 M3 及び M4 が、80000～160000 及び 4000～12000 の範囲にあることが必須である。S3 の数平均分子量 M3 が 80000 未満であると最終的に得られるブロック共重合体組成物の耐衝撃性が劣り、160000 を越えても最終的に得られるブロック共重合体組成物の耐衝撃性が劣る上に透明性も低下する。S4 の数平均分子量 M4 が 4000 未満であると、最終的に得られるブロック共重合体組成物の透明性が劣ると同時に流動性が高くなりすぎて成型加工性も不良となる一方、12000 を越えても最終的に得られるブロック共重合体組成物の耐衝撃性が低下する。なお最終的に得られるブロック共重合体組成物の成型加工性、透明性、耐衝撃性のバランスの点から、M3 は 90000～140000 が特に好ましく、また、M4 は 4000～12000 が特に好ましく、更には 5000～9000 が好適である。

さらに、成分 B では数平均分子量 M3 及び M4 の比 $M3/M4$ が 1.3～2.2 の範囲にあるのが必須である。比 $M3/M4$ が 1.3 未満の場合は、最終的に得られるブロック共重合体組成物の耐衝撃性が劣り、比 $M3/M4$ が 2.2 を越える場合は最終的に得られるブロック共重合体組成物の透明性が劣る。最終的に得られるブロック共重合体

組成物の成型加工性、透明性、耐衝撃性のバランスの点から、特に好ましい比M1/M2の範囲としては、14～19の範囲が挙げられる。

また、成分Bでは、S3及びS4の割合として $S3/S4 = 5 \sim 30 / 70 \sim 95$ （モル比）の範囲になるように該2種のブロック部の割合を設定する。これにより最終的に得られるブロック共重合体組成物の成型加工性、透明性、耐衝撃性バランスが良好なものになる。S3の割合が上記範囲の下限未満かつS4の割合が上記範囲の上限を越えるとブロック共重合体の耐衝撃性及び透明性が劣り、S3の割合が上記範囲の上限を越え、かつS4の割合が上記範囲の下限未満であるとブロック共重合体組成物の耐衝撃性はやはり劣る上に、成型加工性も低下する。なおブロック共重合体の成型加工性、透明性、耐衝撃性のバランスの点から、特に好ましいS3及びS4の割合として $S3/S4 = 10 \sim 25 / 75 \sim 90$ （モル比）の範囲が挙げられる。

なお、成分Bの分子量は特に制限は無いが、本発明のブロック共重合体組成物の成形加工性の点から好ましい分子量の範囲を例示すると、数平均分子量として60000～110000、重量平均分子量として100000～180000となる。更に好ましくは数平均分子量として80000～90000、重量平均分子量として120000～150000となる。また成分Bの分子量分布も特に制限は無いが、本発明のブロック共重合体組成物の成形加工性の点から好ましい分子量分布の範囲を例示すると、1.3～2.0となり、更に好ましくは1.4～1.8となる。

本発明のブロック共重合体組成物は、このような成分A及び成分Bを含有するが、その混合比率は成分A/成分B = 20～80 / 80～20（質量比）の範囲である。混合比率がこの範囲にあることにより、成形加工性、耐衝撃性、透明性のバランスの良好なブロック共重合体組成物を得ることが可能となる。

混合比率が成分Aが20未満かつ成分Bが80を越える場合は、最終的に得られるブロック共重合体組成物の流動性が高くなりすぎて成型加工性が不良となると同時に透明性も劣るようになる一方、混合比率が成分Aが80を越えかつ成分Bが20未満の場合は、最終的に得られるブロック共重合体組成物の流動性が低下してやはり成形加工性が劣ると共に、衝撃強度が低下するようになる。

特に成分A単独では流動性が著しく低く衝撃強度が大きく劣ったブロック共重合体しか、また成分B単独では流動性が著しく高くかつ透明性が大きく劣ったブロック共重合体しか得ることができないが、本発明のように成分Aと成分Bを混合することにより、成形加工性、耐衝撃性、透明性のバランスが良好なブロック共重合体組成物を得ることが出来る。

なお、さらに好ましい混合比率としては、成分A/成分B = 30～70 / 70～30（質量比）の範囲が挙げられる。

本発明の成分A及び成分Bを含有するブロック共重合体組成物の分子量は特に制

限は無いが、該ブロック共重合体組成物の成形加工性の点から好ましい分子量の範囲を例示すると、数平均分子量として60000～140000、重量平均分子量として110000～200000となる。更に好ましくは数平均分子量として80000～110000、重量平均分子量として120000～180000となる。また該ブロック共重合体組成物の分子量分布も特に制限は無いが、該ブロック共重合体組成物の成形加工性の点から好ましい分子量分布の範囲を例示すると、1.4～2.0となり、更に好ましくは1.4～1.8となる。

本発明における成分A及び成分Bは、前述の通り、炭化水素溶媒中において有機リチウム化合物を開始剤に用いた通常のリビングアニオン重合法により得られる。即ち、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを単量体として使用し、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤に用いてアニオン重合してリビング活性末端を生成させた後に、カップリング剤を添加してリビング活性末端とカップリング剤を反応させるというカップリング法によって製造される。例えばハードセグメントブロック部としてビニル芳香族炭化水素を単量体とするブロック部を、ソフトセグメントブロック部として共役ジエンを単量体とするブロック部からなる成分Aおよび成分Bを製造する際、初めに開始剤を用いてビニル芳香族炭化水素をアニオン重合した後、これに続いてさらに重合系へ開始剤およびビニル芳香族炭化水素を逐次添加して、分子量の異なる2種のビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックを形成させ、次いで共役ジエンを添加し、最後にカップリング工程を経るという順序によって生成することが可能である。

成分A及び成分Bの製造に用いられる有機溶剤としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素など公知の有機溶剤が使用できる。

また、有機リチウム化合物は分子中に1個以上のリチウム原子が結合した化合物であり、例えばエチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウムなどが使用できる。

本発明の成分A及び成分Bの製造においては、少量の極性化合物を溶剤に溶解してもよい。極性化合物は開始剤の効率を改良するため、また共役ジエンのミクロ組成を調整するため、或いはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合する際はランダム化剤として使用される。本発明の成分A及び成分Bの製造に用いられる極性化合物としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、ア

ルキルペンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられるが、好ましい極性化合物はテトラヒドロフランである。

本発明の成分A及び成分Bを製造する際の重合温度は一般に -10°C ないし 150°C 、好ましくは 40°C ないし 120°C である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.5ないし10時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスをもって置換することが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液層に維持するのに十分な圧力の範囲で行なえばよく、特に限定されるものではない。さらに重合系内には開始剤及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、たとえば、水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

重合及びカップリング反応終了後、カップリング反応に関係していない活性ブロック共重合体は、水、アルコール、二酸化炭素、有機酸、無機酸等の活性水素を有する物質を重合停止剤として用い、活性末端を不活性化せしめるのに十分な量を添加することにより不活性化される。この際、例えば重合停止剤として水やアルコール類を使用する場合は重合鎖末端に水素が、二酸化炭素を使用する場合はカルボキシル基が導入される。従って、重合停止剤を適当に選ぶことにより末端に種々の官能基を有するブロック共重合体成分を含有するブロック共重合体を製造することもできる。

ところで、カップリング剤の添加量は任意の有効量でよいが、好ましくはリビング活性末端に対してカップリング剤の反応サイトが化学量論量以上で存在するように設定する。具体的には、カップリング工程前の重合液中に存在するリビング活性末端のモル数に対して1～2当量の反応サイトが存在するようにカップリング剤の添加量を設定するのが好ましい。これには例えば、開始剤である有機リチウム化合物の仕込量から反応系に存在するリチウム原子のモル数を算出できるので、このモル数をリビング活性末端のモル数と見なすことにより、所望の当量数の反応サイトが反応系に存在するようにカップリング剤の添加量を定めることが出来る。なおここで当量とは、反応系に添加したカップリング剤の反応サイト数をリビング活性末端数の倍数として表したものである。

ここで、本発明のブロック共重合体組成物が、エポキシ化油脂を用いてカップリングされて合成された成分A及び成分Bを含有するブロック共重合体組成物である場合、該ブロック共重合体組成物におけるエポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の比が、エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基及び該開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対して、0.7未満であると、該ブロック共重合体組成物およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性が向上して、透明性、成形加工性を初めとするその他の物性とのバランスが非常に良好なものとなるため、好ましい。前記モル数の比が0.03～0.65であるとさらに好ましく、な

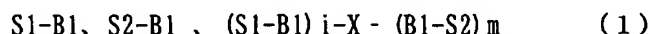
おも好ましくは0.03～0.5が挙げられる。特にこの比が0.1～0.3の範囲にある時、該ブロック共重合体組成物の耐衝撃性のなかでも、シャルピー衝撃強度で代表されるノッチ存在下での耐衝撃性が向上し、好ましい。ところでこの比は、カップリング工程におけるカップリング剤の添加量により制御することが出来、好ましくは1～2当量、さらに好ましくは1～1.5当量の反応サイトが反応系に存在するようにカップリング剤の添加量を設定するとよい。

なお、前記モル数に対する比は、重クロロホルム、重テトラヒドロフラン等の重溶媒や四塩化炭素を用いて、本発明のブロック共重合体組成物をプロトンNMRスペクトル測定することにより求めることができる。

ところで、本発明のブロック共重合体組成物におけるエポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の比が、エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基及び該開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対して、0.7未満であるようにするには、該ブロック共重合体組成物を構成する成分A及び成分Bのそれぞれについて、エポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の比を、エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基及び該開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対して、0.7未満にしておくことが、該ブロック共重合体組成物およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性、透明性、成形加工性等の物性バランスを良好にする上で好ましい。

次に、本発明のブロック共重合体組成物を構成する成分A及び成分Bについて、特に好ましい構造を例示すると、以下のようになる。

まず成分Aでは、分子量の異なる2種のビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部を有するカップリング反応により製造されるブロック共重合体として、下記の(1)に記載される3種のブロック共重合体の混合物等が挙げられる。



(式中、S1、S2は、ビニル芳香族炭化水素を主体とするハードセグメントブロック部を表し、B1は、共役ジエンを主体とするソフトセグメントブロック部を表し、B1の数平均分子量は10000～30000の範囲にある。Xはカップリング剤の残基を示す。i、mは0以上の整数を示し、i+mは1以上8以下である。)

なお、成分Aにおいて、ソフトセグメントブロック部としての共役ジエンを主体とするブロック部B1の分子量は、数平均分子量として10000～30000の範囲にあることが好ましい。この範囲にあると、透明性、耐衝撃性及び成形加工性のバランスが良好なブロック共重合体を得ることが出来る。ソフトセグメントブロック部B1の数平均分子量が10000未満であると、ブロック共重合体の耐衝撃性が劣り、

30000を超えると透明性及び成形加工性に劣る。なお透明性、耐衝撃性及び成形加工性のバランスが良好なブロック共重合体を得るための、特に好ましいソフトセグメントブロック部の数平均分子量の範囲として11000～26000の範囲が挙げられる。また $i+m$ は1以上8以下であると、透明性、耐衝撃性及び成形加工性が良好なブロック共重合体を得ることが出来て好ましく、さらに好ましくは1以上5以下である。

ところで、成分Aは、分岐状ブロック共重合体を65～90質量%含有することが好ましい。なお、ここで言う分岐状ブロック共重合体とは、(1)に記載されるブロック共重合体の混合物から、カップリング反応に関係しなかった残留ポリマー鎖及びリビング活性部位にカップリング剤が置き換わって結合しただけのポリマー鎖を除いた成分である。

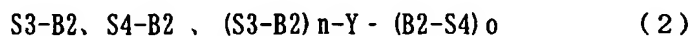
成分A中の分岐状ブロック共重合体の含有率はゲルパーミエーションクロマトグラムを用いて以下のように求めることができる。

すなわち、成分Aのゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、カップリングに先立つ線状ブロック共重合体S1-B1、S2-B1に対応するピーク面積の和（これが即ち、カップリング反応に関係しなかった残留ポリマー鎖及びリビング活性部位にカップリング剤が置き換わって結合しただけのポリマー鎖のピーク面積となる）を算出し、その値を全ピーク面積の値から引くことで、成分A中における分岐状ブロック共重合体のピーク面積が求められる。

このようにして求めた分岐状ブロック共重合体のピーク面積の、全ピーク面積に対する面積割合を百分率で求めることによって成分A中の分岐状ブロック共重合体の含有率を質量%で求めることができる。

なお、特に好ましい分岐状ブロック共重合体の含有率は70～85質量%の範囲が挙げられる。また、成分A中の分岐状ブロック共重合体の含有率が65質量%未満の範囲にあるとブロック共重合体およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性、透明性、成型加工性が劣る場合があり好ましくなく、90質量%を超える範囲にあるとブロック共重合体およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性が劣る場合があり好ましくない。

次に、成分Bは、分子量の異なる2種のビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部を有するカップリング反応により製造されるブロック共重合体として、下記の(2)に記載される3種のブロック共重合体の混合物等が挙げられる。



(式中、S3、S4はビニル芳香族炭化水素を主体とするハードセグメントブロック

部を表し、B2は共役ジエンを主体とするソフトセグメントブロック部を表し、B2の数平均分子量は9000～20000の範囲にある。Yはカップリング剤の残基を示す。n、oは0以上の整数を示し、n+oは1以上8以下である。)

なお、成分Bにおいて、ソフトセグメントブロック部としての共役ジエンを主体とするブロック部B2の分子量は、数平均分子量として9000～20000の範囲にあることが好ましい。この範囲にあると、透明性、耐衝撃性及び成形加工性のバランスが良好なブロック共重合体を得ることが出来る。ソフトセグメントブロック部B2の数平均分子量が9000未満であると、ブロック共重合体の耐衝撃性が劣り、20000を超えると透明性および成形加工性に劣る。なお透明性、耐衝撃性及び成形加工性のバランスが良好なブロック共重合体を得るための、特に好ましいソフトセグメントブロック部の数平均分子量の範囲として12000～16000の範囲が挙げられる。またn+oは1以上8以下であると、透明性、耐衝撃性及び成形加工性が良好なブロック共重合体を得ることが出来て好ましく、さらに好ましくは1以上5以下である。

ところで、成分Bは、分岐状ブロック共重合体を65～90質量%含有することが好ましい。なお、ここで言う分岐状ブロック共重合体とは、(2)の記載されるブロック共重合体の混合物から、カップリング反応に関係しなかった残留ポリマー鎖及びリビング活性部位にカップリング剤が置き換わって結合しただけのポリマー鎖を除いた成分である。成分B中の分岐状ブロック共重合体の含有率はゲルパーミエーションクロマトグラムを用いて、成分Aの時と同様の方法により求めることができる。

特に好ましい成分B中の分岐状ブロック共重合体の含有率は70～85質量%の範囲が挙げられる。また、成分B中の分岐状ブロック共重合体の含有率が65質量%未満の範囲にあるとブロック共重合体およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性、透明性、成型加工性が劣る場合があり好ましくなく、90質量%を超える範囲にあるとブロック共重合体およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性が劣る場合があり好ましくない。

なお本発明のブロック共重合体組成物は成分A及び成分Bを混合して得る。ここで混合の方法には特に制限はなく、成分A及び成分Bの重合後の不活性化した溶液を混合して得てもよいし、成分A及び成分Bのペレットを混合して押出機で熔融混練してもよい。

本発明のブロック共重合体組成物には、必要に応じてさらに各種の添加剤を配合することができる。ブロック共重合体が各種の加熱処理を受ける場合や、その成形品などが酸化性雰囲気や紫外線などの照射下にて使用され物性が劣化することに対処するため、また使用目的に適した物性をさらに付与するため、たとえば安定剤、滑剤、加工助剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤、耐候性向上剤、軟化剤、可塑

剤、顔料などの添加剤を添加できる。

安定剤としては、例えば2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレートや、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール系酸化防止剤、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルフォスファイト、トリスノニルフェニルフォスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジ-フォスファイトなどのリン系酸化防止剤などが挙げられる。

また、滑剤、加工助剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤としては、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸などの飽和脂肪酸、パルミチン酸オクチル、ステアリン酸オクチルなどの脂肪酸エステルやペンタエリスリトール脂肪酸エステル、さらにエルカ酸アמיד、オレイン酸アמיד、ステアリン酸アמידなどの脂肪酸アמידや、エチレンビスステアリン酸アמיד、またグリセリンモノ脂肪酸エステル、グリセリンジ-脂肪酸エステル、その他にソルビタンモノパルミチン酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステルなどのソルビタン脂肪酸エステル、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどに代表される高級アルコールなどが挙げられる。

さらに、耐候性向上剤としては2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系や2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエートなどのサリシレート系、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、また、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートなどのヒンダードアミン型耐候性向上剤が例として挙げられる。さらにホワイトオイルや、シリコンオイルなども加えることができる。

これらの添加剤は本発明のブロック共重合体組成物中、0～5質量%以下の範囲で使用することが望ましい。

このようにして得た本発明のブロック共重合体組成物は、従来公知の任意の成形加工方法、例えば、押出成形、射出成形、中空成形などによってシート、発泡体、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成形品、真空成形品、2軸延伸成形品等極めて多種多様にわたる実用上有用な製品に容易に成形加工出来る。

本発明のブロック共重合体組成物は、必要に応じて各種熱可塑性樹脂と配合して樹

脂組成物とすることができる。

使用できる熱可塑性樹脂の例としては、ポリスチレン系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、ポリエチレン系重合体、ポリプロピレン系重合体、ポリブテン系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体、ポリ酢酸ビニル系重合体、ポリアミド系重合体、熱可塑性ポリエステル系重合体、ポリアクリレート系重合体、ポリフェノキシ系重合体、ポリフェニレンスルフィド系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリアセタール系重合体、ポリブタジエン系重合体、熱可塑性ポリウレタン系重合体、ポリスルフィン系重合体等が挙げられるが、好ましい熱可塑性樹脂はスチレン系重合体であり、とりわけポリスチレン樹脂、スチレンーブチルアクリレート共重合体、スチレンーメチルメタアクリレート共重合体が好適に使用できる。

本発明のブロック共重合体組成物と熱可塑性樹脂との配合質量比は、好ましくはブロック共重合体組成物／熱可塑性樹脂＝3／97～90／10である。前記ブロック共重合体組成物の配合量が3質量％未満の場合には、生成樹脂組成物の耐衝撃性の改良効果が充分でなく、また熱可塑性樹脂の配合量が10質量％未満の場合は熱可塑性樹脂の配合による剛性等の改善効果が充分でないので好ましくない。特に好ましい該ブロック共重合体組成物と熱可塑性樹脂との配合質量比は、ブロック共重合体組成物／熱可塑性樹脂＝30／70～80／20であり、さらに好ましくはブロック共重合体組成物／熱可塑性樹脂＝40／60～70／30である。

以下に本発明を、実施例を用いて説明する。なお本発明の内容をこれらの実施例に限定するものではない。ところで実施例および比較例において示すデータは、下記方法に従って測定した。

全光線透過率および曇価はJIS-K7105、シャルピー衝撃強度はJIS-K-7111（ノッチ付き）に準拠し、射出成形機により樹脂ペレットから試験片を成形して測定した。

落錘衝撃強度は、厚さ2mmの平板を射出成形機により成形し、落錘グラフィックインパクトテスター（東洋精機製作所の計装化落錘衝撃試験機の商標）を用いて、高さ62cmより質量6.5kgの重鎮をホルダー（径40mm）に固定した試験片平面上に自然落下させ、重鎮下部に設けてあるストライカー（径12.7mm）によって試験片を完全破壊または貫通させ、この時に要した全エネルギー（全吸収エネルギーと称す）を測定した。

ブロック共重合体組成物中のポリブタジエンゴム成分量（PBd量）は、二重結合に塩化ヨウ素を付加して測定するハロゲン付加法により求めた。

高温下における流動性（MFR）はJIS-K-7210に準拠し測定した。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の測定条件は、下記の測定条件1および測定条件2によった。

[測定条件 1]

溶媒（移動相）：THF

流速：1.0 ml/min

設定温度：40℃

カラム構成：東ソー社製TSKguardcolumn MP (×L) 6.0mmID×4.0cm,

1本、及び東ソー社製TSK-GEL MULTIPORE H

XL-M, 7.8mmID×30.0cm (理論段数16000段) 2本の計

3本をこの順序にて配列 (全体として理論段数32000段)、

サンプル注入量：100 μL (試料液濃度1 mg/ml)

送液圧力：39 kg/cm²

検出器：RI検出器

[測定条件 2]

溶媒（移動相）：THF

流速：0.2 ml/min

設定温度：40℃

カラム構成：昭和電工製KF-G 4.6mmID×10cm 1本、および昭和電工製

KF-404HQ 4.6mmID×250cm (理論段数25000段)

4本の計5本をこの順序で配列 (全体として理論段数100000段)

サンプル注入量：10 μL (試料液濃度2 mg/ml)

送液圧力：127 kg/cm²

検出器：RI検出器

なお、共役ジエンを主体とするソフトセグメントブロック部の数平均分子量の測定は次の様に行った。成分Aの場合は、S1及びS2の混合物の測定条件1のGPCによるクロマトグラム上の対応する各ピークの数平均分子量の値をそれぞれM1、M2とし、S1-B1及びS2-B1の混合物の測定条件2のGPCによるクロマトグラム上の対応する各ピークの数平均分子量の値をそれぞれM5、M6としたとき、下記式により得られる値Xを、ソフトセグメントブロック部の数平均分子量のポリスチレン換算値とした。

$$X = \{ (M5 - M1) + (M6 - M2) \} / 2$$

続いて分子量既知の標準ポリブタジエンをGPCで測定してこれら標準ポリブタジエンのポリスチレン換算分子量を求める事で得た、ポリスチレン換算分子量値Xから絶対分子量値Yへの変換式 $Y = 0.58 \times X$ を用いて、共役ジエンの単独重合体が

らなるソフトセグメントブロック部の数平均分子量を算出した。

成分Bについても、S 3 及び S 4 の混合物の測定条件 1 の G P C によるクロマトグラム上の対応する各ピークの数平均分子量の値をそれぞれ M 3、M 4 とし、S 3-B 2 及び S 4-B 2 の混合物の測定条件 2 の G P C によるクロマトグラム上の対応する各ピークの数平均分子量の値をそれぞれ M 7、M 8 としたとき、下記式により得られる値 X を、ソフトセグメントブロック部の数平均分子量のポリスチレン換算値とした。

$$X = \{ (M 7 - M 3) + (M 8 - M 4) \} / 2$$

続いて、成分Aの場合と同様にして、ソフトセグメントブロック部の数平均分子量を算出した。

次に、成分A及び成分B中に含まれる分岐状ブロック共重合体の含有率はゲルパーミエーションクロマトグラムを用いて以下に述べる方法により求めた。

成分Aの場合、まずカップリングに先立つ線状ブロック共重合体 S 1-B 1 及び S 2-B 1 に対応するピークについて、3 段階目タジエン重合完結後のサンプリング物のゲルパーミエーションクロマトグラムから得られる S 1-B 1 及び S 2-B 1 に対応する成分のピークトップ分子量 M 5 及び M 6 を測定した。

次に、最終的に得られた成分Aのゲルパーミエーションクロマトグラム上で M 5、M 6 のそれぞれの分子量を持つピークを選定することにより S 1-B 1 及び S 2-B 1 に対応するピークを帰属した。

帰属された S 1-B 1 及び S 2-B 1 に対応する成分のピークの面積は、それぞれ隣接するピークとの間の谷間からベースラインに向かって垂線を降ろし、ベースラインと垂線で囲まれる部分のピーク面積として算出した。

次に、この 2 種の成分のピーク面積の和を算出し、その値を成分Aの全体のクロマトグラムの面積の値から引くことで、成分A中の分岐状ブロック共重合体のピーク面積を求めた。このようにして求めた分岐状ブロック共重合体のピーク面積の、成分Aの全体のクロマトグラムの面積に対する面積割合を百分率で求めることによって成分A中の分岐状ブロック共重合体の含有率を質量%で求めた。

成分Bについても、成分Aと同様にして、成分B中の分岐状ブロック共重合体の含有率を質量%で求めた。

なお、成分Aにおける S 1 及び S 2 のモル比は次のように求めた。S 1 及び S 2 の混合物の測定条件 1 の G P C によるクロマトグラムにおいて、成分 S 1 及び成分 S 2 に対応する各ピークのピークトップ分子量値をそれぞれ M p 1 及び M p 2 とし、各ピーク面積比をそれぞれ A 1 及び A 2 とし、下記式により S 1 及び S 2 のモル比を算出した。

$$S 1 : S 2 \text{ (モル比)} = (A 1 / M p 1) : (A 2 / M p 2)$$

また、成分Bについても、成分Aと同様にして、成分Bにおける S 3 及び S 4 のモ

ル比を求めた。

また、ブロック共重合体組成物におけるエポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の、エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基及び開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対する比は、プロトンNMRスペクトル測定により、次のように求めた。

まず試料40mgを1mlの重クロロホルムに溶解して、日本電子製JNM- α 500FT-NMRを用いて、次の条件でプロトンNMRスペクトルを測定した。

パルス幅=5.90 μ s (45°)、データポイント=16384、繰り返し時間=7.0480秒、ADコンバーター=32Kビット、積算回数=792、サンプル管=5mm ϕ 、測定温度=室温

得られたプロトンNMRスペクトルにおいて、エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基に由来するメチンプロトン(図1の●印のついたプロトン)のピークは2.8~3.2ppmに現れる。一方、エポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基に由来するメチンプロトン(図2の◎印のついたプロトン)のピークは3.75ppmに現れる。

これにより、2.8~3.2ppmのケミカルシフトのピーク(面積をMとする)と3.75ppmのケミカルシフトのピーク(面積をNとする)を用いて下記式により、ブロック共重合体組成物におけるエポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の、エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基及び該開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対する比Rを算出した。

$$R = (2 \times N) / (M + 2 \times N)$$

なお、成分A及び成分Bにおけるエポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の、エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基及び開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対する比も、プロトンNMRスペクトル測定により、ブロック共重合体組成物の場合と同様にして求めた。

[実施例1]

まず、成分Aを以下のように合成した。

内容積3Lのジャケット・攪拌機付きステンレス製重合槽を、シクロヘキサンで洗浄し窒素置換後、窒素ガス雰囲気下において、テトラヒドロフラン150ppmを含む、水分含量6ppm以下に脱水したシクロヘキサン1233gを重合槽に仕込み、次に水分含量5ppm以下に脱水したスチレン129gを加えた。内温50℃に昇温後、*n*-ブチルリチウム10質量%のシクロヘキサン溶液(モル濃度1.2mol/l)を1.5ml添加し最高温度が120℃を超えない範囲で20分間重合させた(1段目重合)。

次に、内温 50℃一定の条件下で、*n*-ブチルリチウム 10 質量%のシクロヘキサン溶液を 7.8 ml、続いて水分含量 5 ppm 以下に脱水したスチレンを 171 g 添加し、最高温度が 120℃を超えない範囲で 20 分間重合させた（2 段目重合）。

2 段目重合完結後サンプリングを行ない、サンプリングした重合液をトルエンで希釈し、この溶液を大量のメタノール中に注ぐことでポリマー分を析出させ、これを真空乾燥することにより得た固形分の GPC 測定を測定条件 1 で行ったところ、該サンプリング物中には 2 種のポリスチレン鎖が存在し、それぞれの数平均分子量を高い順に M1、M2 としたとき、 $M1 = 95300$ 、 $M2 = 15700$ であった。

さらに、内温 80℃に昇温後、モレキュラーシーブを通過させて脱水したブタジエンを 111 g 添加し、最高温度が 120℃を超えない範囲で 20 分間重合させた（3 段目重合）。

3 段目重合完結後サンプリングを行ない、サンプリングした重合液をトルエンで希釈し、この溶液を大量のメタノール中に注ぐことでポリマー分を析出させ、これを真空乾燥することにより得た固形分の GPC 測定を測定条件 2 で行ったところ、該サンプリング物中には 2 種のポリマー鎖（分子量の異なるスチレン-ブタジエンジブロック共重合体）が存在し、その数平均分子量（ポリスチレン換算値）を高い順にそれぞれ M5、M6 とするとき、 $M5 = 119500$ 、 $M6 = 36300$ であった。

逐次重合完了後に内温 80℃一定条件下で、エポキシ化大豆油 Vikoflex7170（ATOFINA CHEMICALS 社）1.4 g（1.3 当量に相当）をシクロヘキサン 10 ml 中に溶解させた溶液を添加し、30 分間カップリング反応を行った（カップリング工程）。

ここで、エポキシ化大豆油 Vikoflex7170 の添加量の決定方法を説明する。Vikoflex7170 は分子量 1000、オキシラン酸素含量 7.1% であることから、Vikoflex7170 は 1 モル当たり 4.4 モルのエポキシ基を有する。一方で Vikoflex7170 は 1 モル当たり 3 モルのカルボニル基を持つことから、Vikoflex7170 は 1 モル当たり 10.4 モルのカップリング反応サイトを有することになる。ところで 1 段目重合及び 2 段目重合において添加した *n*-ブチルリチウム量から、反応系に存在するリチウム原子は 0.0112 モルと算出される。よってリチウム活性末端の 1.3 当量分の Vikoflex7170 の質量は、

$0.0112 \text{ (モル)} \times 1.3 \text{ (当量)} \times 1000 / 10.4 = 1.4 \text{ g}$
と計算される。

最後に、全ての重合活性末端をメタノールにより失活させて、成分 A の重合液（ポリマー濃度 25 質量%）を得た。

なお、メタノール失活後にサンプリングを行ない、サンプリングした重合液をトルエンで希釈し、この溶液を大量のメタノール中に注ぐことでポリマー分を析出させ、

これを真空乾燥することにより成分Aの固形分を得た。

次に、成分Bを以下のように合成した。

内容積3 Lのジャケット・攪拌機付きステンレス製重合槽を、シクロヘキサンで洗浄し窒素置換後、窒素ガス雰囲気下において、テトラヒドロフラン150 ppmを含む、水分含量6 ppm以下に脱水したシクロヘキサン1222 gを重合槽に仕込み、次に水分含量5 ppm以下に脱水したスチレン189 gを加えた。内温50℃に昇温後、*n*-ブチルリチウム10質量%のシクロヘキサン溶液を1.5 ml添加し最高温度が120℃を超えない範囲で20分間重合させた（1段目重合）。

次に、内温50℃一定の条件下で、*n*-ブチルリチウム10質量%のシクロヘキサン溶液を10.0 ml、続いて水分含量5 ppm以下に脱水したスチレンを76 g添加し、最高温度が120℃を超えない範囲で20分間重合させた（2段目重合）。

2段目重合完結後サンプリングを行ない、サンプリングした重合液をトルエンで希釈し、この溶液を大量のメタノール中に注ぐことでポリマー分を析出させ、これを真空乾燥することにより得た固形分のGPC測定を測定条件1で行ったところ、該サンプリング物中には2種のポリスチレン鎖が存在し、それぞれの数平均分子量を高い順にM3、M4としたとき、 $M3 = 91100$ 、 $M4 = 6000$ であった。

さらに、内温80℃に昇温後、モレキュラーシーブを通過させて脱水したブタジエンを143 g添加し、最高温度が120℃を超えない範囲で20分間重合させた（3段目重合）。

3段目重合完結後サンプリングを行ない、サンプリングした重合液をトルエンで希釈し、この溶液を大量のメタノール中に注ぐことでポリマー分を析出させ、これを真空乾燥することにより得た固形分のGPC測定を測定条件2で行ったところ、該サンプリング物中には2種のポリマー鎖（分子量の異なるスチレン-ブタジエンジブロック共重合体）が存在し、その数平均分子量（ポリスチレン換算値）を高い順にそれぞれM7、M8とすると、 $M7 = 118400$ 、 $M8 = 26700$ であった。

逐次重合完了後に内温80℃一定条件下で、エポキシ化大豆油Vikoflex7170（ATOFINA CHEMICALS社）1.5 g（1.1当量に相当）をシクロヘキサン10 ml中に溶解させた溶液を添加し、30分間カップリング反応を行った（カップリング工程）。

最後に、全ての重合活性末端をメタノールにより失活させて、成分Bの重合液（ポリマー濃度25質量%）を得た。

なおメタノール失活後にサンプリングを行ない、サンプリングした重合液をトルエンで希釈し、この溶液を大量のメタノール中に注ぐことでポリマー分を析出させ、これを真空乾燥することにより成分Bの固形分を得た。

続いて、成分A及び成分Bの重合液をそれぞれ1300 gずつ、等量計量して、両

者をよく混合した。この混合重合液をシクロヘキサンで希釈し、この溶液を大量のメタノール中に注ぐことでポリマー分を析出させ、これを真空乾燥することにより粉末状のポリマーを得た。

最後に、この粉末状のポリマー 100 質量部に対して安定剤として 2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]ーオークレゾールを 0.2 質量部の割合で添加した後、粉末状ポリマーを 20 mm 単軸押出機に供給して 210℃でダイスから熔融ストランドを引き出し、水冷後カッターにて切断してペレット状の樹脂（ブロック共重合体組成物）を得た。各種仕込み値を表 1 及び表 5 に、各種分析値を表 2～4 及び表 6～9 に、固体物性評価結果を表 10 にそれぞれ示す。

[実施例 2～9 および比較例 1～8]

実施例 2～9 及び比較例 1～8 は、表 1、表 5、表 12 及び表 16 に示す容積の重合槽と原料の仕込み量を用いた以外は、実施例 1 と同様に、成分 A および成分 B を合成し、これらを混合してブロック共重合体組成物を製造しペレットを得た。各種分析値を表 2～4、表 6～9、表 13～15 及び表 17～20 に、固体物性評価結果を表 10 及び表 21 に示す。

なお、GPC の測定は 2 段目重合完結後の測定を測定条件 1 で、3 段目重合完結後の測定を測定条件 2 で、得られた成分 A、成分 B 及びブロック共重合体組成物のゲルパーミエーションクロマトグラムの測定を測定条件 2 で行なった。

[実施例 10～18 および比較例 9～16]

実施例 1～9 および比較例 1～8 で得られたブロック共重合体組成物と汎用ポリスチレン（東洋スチレン（株）社製：G14L）とを、表 11 及び表 22 記載のブロック共重合体組成物/汎用ポリスチレンの重量比率でブレンドした後、20 mm 単軸押出機に供給して 230℃でダイスから熔融ストランドを引き出し、水冷し、カッターにて切断してペレット状の樹脂を得た。その後実施例 1 と同様に物性を評価した。結果を表 11 及び表 22 に示す。

表 1

成分Aの仕込み値

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
重合缶の容積(L)	3	3	3	3	10	3	10	10	10
溶媒シクロヘキサン(g)	1233	1225	1225	1166	1188	1224	3950	3950	3950
溶媒/全モノ量(重量比)	3.0	3.0	3.0	2.3	2.6	3.0	2.6	2.6	2.6
1段目n-BuLi10%シクロヘキサン溶液(ml)	1.5	1.1	1.2	2.3	1.4	0.6	4.9	6.3	6.3
1段目スチレン(g)	129	121	121	264	184	739	573	730	730
2段目n-BuLi10%シクロヘキサン溶液(ml)	7.8	7.2	8.1	5.7	6.3	15.8	11.7	16.3	16
2段目スチレン(g)	171	161	161	146	161	409	212	574	417
ブタジエン(g)	111	127	127	90	117	389	136	389	389
Vikoflex7170(g)	1.4	1.3	1.3	1.0	1	3.6	1.7	3.7	3.6
Vikoflex7170の当量数	1.3	1.4	1.2	1.1	1.1	1.4	1.2	1.5	1.4

表 2

成分Aにおける2段目重合までに生成したポリマー分の分析値

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
2段目重合完了後に得られるポリマー分のGPCの測定条件	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2段目重合完了後に得られるポリマー分における成分S1の数平均分子量M1(M1>M2)	95300	85200	90100	136200	119200	149000	77300	145300	158100
2段目重合完了後に得られるポリマー分における成分S2の数平均分子量M2(M1>M2)	15700	15600	16200	17100	18200	19500	16000	26000	20000
比M1/M2	6.1	5.5	5.6	8.0	6.5	7.6	4.8	5.6	7.9
2段目重合完了後に得られるポリマー分における数平均分子量M1を与える成分S1のモル比(M1>M2)	15	17	16	29	20	27	7	21	24
2段目重合完了後に得られるポリマー分における数平均分子量M2を与える成分S2のモル比(M1>M2)	85	83	84	71	80	73	93	79	76

表 3

成分Aにおける3段階重合までに生成したポリマー分の分析値

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
3段階重合完了後に得られるポリマー分のGPCの測定条件	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3段階重合完了後に得られるポリマー分における成分S1-B1の数平均分子量M5(M5>M6)	119500	114400	122000	161500	153200	199400	103300	192700	209800
3段階重合完了後に得られるポリマー分における成分S2-B1の数平均分子量M6(M5>M6)	36300	40600	42700	39700	45900	57700	37800	62500	56400
共役ジエンを単量体とする重合体ブロック部B1部分の数平均分子量	12992	15718	16936	13891	17893	25694	13862	24331	25549

表 4

成分Aの分析値

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
得られた成分AのGPCの測定条件	2	2	2	2	2	2	2	2	2
得られた成分AのGPCによる重量平均分子量	125300	131200	135200	196800	175300	218300	96800	196800	219000
得られた成分AのGPCによる数平均分子量	88800	94300	98100	131100	115800	154800	77500	138500	147000
得られた成分AのGPCによる分子量分布	1.41	1.39	1.38	1.50	1.51	1.41	1.25	1.42	1.49
成分A中の分岐状ブロック共重合体成分の含有率(%)	80	71	71	83	79	77	65	70	76
NMRIによる、エポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の、エポキシ基及び開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対する比	0.10	0.12	0.11	0.14	0.15	0.09	0.11	0.09	0.09
PBd量(%)	27	31	31	18	25	25	33	25	25
成分Aの重合液中のポリマー濃度(質量%)	25	25	25	30	28	28	25	28	28

表5

成分Bの仕込み値

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
重合缶の容積(L)	3	3	3	3	10	3	10	3	3
溶媒シクロヘキサン(g)	1222	1228	1228	1141	3952	1186	4094	1185	1183
溶媒/全モノ量(重量比)	3.0	3.0	3.0	2.3	2.6	2.6	3.0	2.6	2.6
1段目n-BuLi10%シクロヘキサン溶液(ml)	1.5	1.6	1.8	1.7	5.8	1.7	6.8	1.4	1.7
1段目スチレン(g)	189	202	202	206	807	216	740	194	235
2段目n-BuLi10%シクロヘキサン溶液(ml)	10	10.4	11.8	12.6	29.2	13.2	29.9	14.4	12.4
2段目スチレン(g)	76	81	81	123	341	129	218	150	108
ブタジエン(g)	143	127	127	160	389	117	407	117	116
Vikoflex7170(g)	1.5	1.9	1.6	1.7	4.7	2.4	5.1	2.8	2.5
Vikoflex7170の当量数	1.1	1.4	1.0	1.0	1.2	1.4	1.2	1.5	1.5

表6

成分Bにおける2段目重合までに生成したポリマー分の分析値

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
2段目重合完了後に得られるポリマー分のGPCの測定条件	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2段目重合完了後に得られるポリマー分における成分S3の数平均分子量M3(M3>M4)	91100	93200	123800	102300	138100	126600	111500	123400	150400
2段目重合完了後に得られるポリマー分における成分S4の数平均分子量M4(M3>M4)	6000	5400	6000	7400	8800	8200	5900	8300	6900
比M3/M4	15.2	17.3	20.6	13.8	15.7	15.4	18.9	14.9	21.8
2段目重合完了後に得られるポリマー分における数平均分子量M3を与える成分S3のモル比(M3>M4)	21	17	13	13	16	12	19	10	11
2段目重合完了後に得られるポリマー分における数平均分子量M4を与える成分S4のモル比(M3>M4)	79	83	87	87	84	88	81	90	89

表7

成分Bにおける3段目重合までに生成したポリマー分の分析値										
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	
3段目重合完了後に得られるポリマー分のGPCの測定条件	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
3段目重合完了後に得られるポリマー分における成分S3-B2の数平均分子量M7(M7>M8)	118400	119800	152300	131500	170400	154200	142600	140600	178400	
3段目重合完了後に得られるポリマー分における成分S4-B2の数平均分子量M8(M7>M8)	26700	24300	25100	27800	29700	25400	28400	22700	23100	
共役ジエンを単量体とする重合体ブロック部B2部分の数平均分子量	13920	13195	13804	14384	15428	12992	15544	9164	12818	

表8

成分Bの分析値										
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	
得られた成分BのGPCの測定条件	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
得られた成分BのGPCによる重量平均分子量	140100	127100	148200	139800	177500	135900	158500	113600	157000	
得られた成分BのGPCによる数平均分子量	93600	81300	86500	89600	109000	79100	102100	63100	80700	
得られた成分BのGPCによる分子量分布	1.50	1.56	1.71	1.56	1.63	1.72	1.55	1.80	1.95	
成分B中の分岐状ブロック共重合体成分の含有率(%)	85	83	85	82	81	79	82	78	86	
NMRによる、エポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数、エポキシ基及び開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対する比	0.14	0.11	0.15	0.14	0.14	0.10	0.11	0.10	0.11	
PBd量(%)	35	31	31	33	25.3	25.3	29.8	25.3	25.3	
成分Bの重合液中のポリマー濃度(質量%)	25	25	25	30	28	28	25	28	28	

表9

得られたブロック共重合体混合物の分析値	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
混合した成分Aの重合液の質量(g)	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
混合した成分Bの重合液の質量(g)	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
成分A/成分Bの質量比	1/1	1/1	1/1	1/1	1/2	1/1	1/2	1/1	1/1
得られたブロック共重合体混合物のGPCの測定条件	2	2	2	2	2	2	2	2	2
得られたブロック共重合体混合物のGPCによる重量平均分子量	127000	128600	146800	172000	180300	177000	136300	156800	187100
得られたブロック共重合体混合物のGPCによる数平均分子量	84500	85700	93100	108900	114700	104500	88200	89400	103800
得られたブロック共重合体混合物のGPCによる分子分布	1.50	1.50	1.58	1.58	1.57	1.69	1.55	1.75	1.80
NMRによる、エポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数、エポキシ基及び開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対する比	0.12	0.11	0.13	0.14	0.14	0.10	0.11	0.10	0.10
PBd量(%)	31	31	31	25	25	25	31	25	25

表10

ブロック共重合体混合物の物性測定結果	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
MFR(g/10min)	9.3	9.5	6.6	4.1	2.8	2.5	8.7	4.3	2
粘度(%)	1.8	1.8	1.9	1.5	1.3	1.4	1.8	1.3	1.6
全光線透過率(%)	89.3	89.2	89	90	91	90	89.1	91	89
全吸収エネルギー(J)	13	12	13.5	12.5	13.4	11.7	15	11.5	15.4
シャルピ-衝撃強度(kJ/m)	6.5	6	6.7	5.7	6.3	5.1	7.7	6.1	9.8

表11

ブロック共重合体混合物と汎用ポリスチレンとのブレンド品の物性測定結果

使用したブロック共重合体混合物の種類	実施例10		実施例11		実施例12		実施例13		実施例14		実施例15		実施例16		実施例17		実施例18	
	実施例1 の重合体	60/40	実施例2 の重合体	60/40	実施例3 の重合体	60/40	実施例4 の重合体	80/20	実施例5 の重合体	80/20	実施例6 の重合体	80/20	実施例7 の重合体	60/40	実施例8 の重合体	80/20	実施例9 の重合体	80/20
ブロック共重合体混合物/汎用ポリスチレン の質量比		60/40		60/40		60/40		80/20		80/20		80/20		60/40		80/20		80/20
MFR(g/10min)		7.2		7.8		6.2		4.2		3.3		3.1		7.5		4.8		2.8
粘度(%)		7.1		7		8		3.8		2.9		3.8		8		2.4		4
全光線透過率(%)		82		81.7		81		86.1		87.5		86.8		80.2		88		86.3
全吸収エネルギー(J)		11.1		7.5		11.2		2.5		3.5		3.2		12.1		3		12.8
シャルピー衝撃強度(kJ/m)		1.4		1.3		1.5		1.3		1.3		1.3		1.4		1.3		1.4

表12

成分Aの仕込み値

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
重合缶の容積(L)	3	3	3	3	3	3	3	3
溶媒シクロヘキサン(g)	1227	1166	1163	1237	1229	1228	1225	1227
溶媒/全モノ量(重量比)	3.0	2.3	2.3	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
1段目n-BuLi10%シクロヘキサン溶液(ml)	1.5	0.7	1.3	0.9	2.3	1.3	2.3	0.8
1段目スチレン(g)	135	78	194	141	132	143	191	39
2段目n-BuLi10%シクロヘキサン溶液(ml)	6.2	6.1	7.5	6.1	10.7	7	2.7	11.7
2段目スチレン(g)	147	336	206	187	150	139	90	243
ブタジエン(g)	127	86	99	85	127	127	127	127
Vikoflex7170(g)	1.0	0.8	1.1	1.0	1.7	2.6	0.3	1.6
Vikoflex7170の当量数	1.1	1.0	1.1	1.2	1	3	1	1

表13

成分Aにおける2段目重合までに生成したポリマー分の分析値

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
2段目重合完了後に得られるポリマー分のGPCの測定条件	1	1	1	1	1	1	1	1
2段目重合完了後に得られるポリマー分における成分S1の数平均分子量M1(M1>M2)	86400	147300	172500	144600	61000	152000	95000	96000
2段目重合完了後に得られるポリマー分における成分S2の数平均分子量M2(M1>M2)	15300	53400	21600	24500	10000	15100	17300	17500
比M1/M2	5.6	2.8	8.0	5.9	6.1	10.1	5.5	5.5
2段目重合完了後に得られるポリマー分における数平均分子量M1を与える成分S1のモル比(M1>M2)	21	11	13	14	15	10	41	3
2段目重合完了後に得られるポリマー分における数平均分子量M2を与える成分S2のモル比(M1>M2)	79	89	87	86	85	90	59	97

表 14

成分Aにおける3段階重合までに生成したポリマー分の分析値								
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
3段階重合完了後に得られるポリマー分のGPCの測定条件	2	2	2	2	2	2	2	2
3段階重合完了後に得られるポリマー分における成分S1-B1の数平均分子量M5(M5>M6)	117400	193000	210500	180200	86500	202000	151000	129000
3段階重合完了後に得られるポリマー分における成分S2-B1の数平均分子量M6(M5>M6)	43200	82000	44300	46300	25500	39800	59200	33000
共役ジエンを単量体とする重合体ブロック部B1部分の数平均分子量	17081	21547	17603	16646	11890	21663	28391	14065

表 15

成分Aの分析値								
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
得られた成分AのGPCの測定条件	2	2	2	2	2	2	2	2
得られた成分AのGPCによる重量平均分子重量	162000	205600	193700	171600	153000	173000	173000	159000
得られた成分AのGPCによる数平均分子重量	121300	153600	124100	118200	108000	123000	110300	129000
得られた成分AのGPCによる分子量分布	1.34	1.34	1.56	1.45	1.42	1.41	1.57	1.23
成分A中の分岐状ブロック共重合体成分の含有率(%)	73	82	81	78	75	77	70	74
NMRによる、エポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の、エポキシ基及び開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対する比	0.14	0.14	0.15	0.10	0.14	0.02	0.85	0.14
PBd量(%)	31	17	20	21	31	31	31	31
成分Aの重合液中のポリマー濃度(質量%)	25	30	30	25	25	25	25	25

表16

成分Bの仕込み値

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
重合缶の容積(L)	3	3	3	3	3	3	3	3
溶媒シクロヘキサン(g)	1227	1152	1155	1228	1225	1227	1226	1229
溶媒/全モノ量(重量比)	3.0	2.3	2.3	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
1段目n-BuLi10%シクロヘキサン溶液 (ml)	1.5	1.6	1.8	1.3	2.8	1.4	2.5	1.1
1段目スチレン(g)	147	253	240	212	218	147	235	77
2段目n-BuLi10%シクロヘキサン溶液 (ml)	14	8	10	8	15.3	15	3	20.8
2段目スチレン(g)	135	119	126	85	63	135	47	205
ブタジエン(g)	127	122	129	112	127	127	127	127
Vikoflex7170(g)	1.9	1.2	1.4	1.1	2.3	5.1	0.4	2.8
Vikoflex7170の当量数	1.1	1.1	1.0	1.0	1.1	2.7	0.6	1.1

表17

成分Bにおける2段目重合までに生成したポリマー分の分析値

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
2段目重合完了後に得られるポリマー分のGPCの測定条件	1	1	1	1	1	1	1	1
2段目重合完了後に得られるポリマー分における成分S3の数平均分子量M3(M3>M4)	102800	169200	148000	162200	71500	111000	111100	102000
2段目重合完了後に得られるポリマー分における成分S4の数平均分子量M4(M3>M4)	8800	12200	9800	8800	3100	8300	8400	9100
比M3/M4	11.7	13.9	15.1	18.4	23.1	13.4	13.2	11.2
2段目重合完了後に得られるポリマー分における数平均分子量M3を与える成分S3のモル比(M3>M4)	12	15	12	13	13	11	40	3
2段目重合完了後に得られるポリマー分における数平均分子量M4を与える成分S4のモル比(M3>M4)	88	85	88	87	87	89	60	97

表18

成分Bにおける3段階重合までに生成したポリマー分の分析値

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
3段階重合完了後に得られるポリマー分のGPCの測定条件	2	2	2	2	2	2	2	2
3段階重合完了後に得られるポリマー分における成分S3-B2の数平均分子量M7 (M7>M8)	126600	210900	184500	196800	84500	129500	148000	119200
3段階重合完了後に得られるポリマー分における成分S4-B2の数平均分子量M8 (M7>M8)	25000	38400	31600	32300	14500	24700	45900	17500
共役ジエンを単量体とする重合体ブロック部B2部分の数平均分子量	11600	19691	16907	16849	7076	10121	21576	7424

表19

成分Bの分析値

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
得られた成分BのGPCの測定条件	2	2	2	2	2	2	2	2
得られた成分BのGPCによる重量平均分子重	114700	219200	183500	200300	108000	113000	115000	121000
得られた成分BのGPCによる数平均分子重	74300	130400	108800	114200	65000	73300	67000	89000
得られた成分BのGPCによる分子量分布	1.54	1.68	1.69	1.75	1.66	1.54	1.72	1.36
成分B中の分岐状ブロック共重合体成分の含有率(%)	85	81	81	81	82	84	77	83
NMRによる、エポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の、エポキシ基及び開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対する比	0.14	0.15	0.14	0.14	0.14	0.02	0.9	0.14
PBd量(%)	31	25	26	27	31	31	31	31
成分Bの重合液中のポリマー濃度(質量%)	25	30	30	25	25	25	25	25

表20

得られたブロック共重合体混合物の分析値

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
混合した成分Aの重合液の質量(g)	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
混合した成分Aの重合液の質量(g)	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
成分A/成分Bの質量比	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
得られたブロック共重合体混合物のGPCの測定条件	2	2	2	2	2	2	2	2
得られたブロック共重合体混合物のGPCによる重量平均分子量	139800	207900	192300	186100	125000	147000	141000	140500
得られたブロック共重合体混合物のGPCによる数平均分子量	92100	123300	115600	119500	83500	96500	84500	115000
得られたブロック共重合体混合物のGPCによる分子量分布	1.52	1.69	1.66	1.56	1.50	1.52	1.67	1.22
NMRIによる、エポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の、エポキシ基及び開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対する比	0.15	0.14	0.14	0.12	0.14	0.02	0.87	0.14
PBd量(%)	31	21	23	24	31	31	31	31

表21

ブロック共重合体混合物の物性測定値

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
MFR(g/10min)	7.6	1	2.2	1.8	13	5.5	9.5	7.4
粘度(%)	1.5	2.1	1.5	1.9	1.4	1.8	1.8	1.3
全光線透過率(%)	89.3	89.9	90.8	88.9	89.7	88.7	89	89.9
全吸収エネルギー(J)	3	2	3	2	1	0.9	0.8	0.5
シャルピー衝撃強度(kJ/m)	1	0.8	1.1	1.1	0.5	0.7	0.6	0.5

表22

ブロック共重合体混合物と汎用ポリスチレンとのブレンド品の物性測定結果

	比較例9 比較例1 の重合体	比較例10 比較例2 の重合体	比較例11 比較例3 の重合体	比較例12 比較例4 の重合体	比較例13 比較例5 の重合体	比較例14 比較例6 の重合体	比較例15 比較例7 の重合体	比較例16 比較例8 の重合体
使用したブロック共重合体混合物の種類								
ブロック共重合体混合物/汎用ポリスチレンの質量比	60/40	80/20	80/20	80/20	60/40	60/40	60/40	60/40
MFR(g/10min)	7.1	1.5	2.8	2.2	11	6.9	8.1	7.2
曇価(%)	6.8	4.9	3.8	6.5	7.5	8.5	9.9	6.9
全光線透過率(%)	81.8	88.2	86.1	85.6	80.2	78.9	78.2	81.2
全吸収エネルギー(J)	1.7	0.7	1	1	0.7	0.8	0.7	0.4
シャルピー衝撃強度(kJ/m)	1.3	1.5	1.1	1.3	0.4	0.7	0.7	0.5

産業上の利用可能性

本発明のブロック共重合体組成物は各種熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の改質材、履物の素材、粘着剤・接着剤の素材、アスファルトの改質材、電線ケーブルの素材、加硫ゴムの改質材等、従来ブロック共重合体利用されている用途に使用することができる。

特に、本発明のブロック共重合体組成物を各種熱可塑性樹脂配合した組成物は、シート及びフィルム用の素材として有効であり、優れた透明性、耐衝撃性及び低温特性を生かして食品包装容器の他、日用雑貨包装用、ラミネートシート・フィルムとしても活用できる。

請求の範囲

1. 単量体単位として55～95質量%のビニル芳香族炭化水素および5～45質量%の共役ジエンからなるブロック共重合体組成物であって、下記成分A及び成分Bを、成分A/成分B=20～80/80～20（質量比）の範囲の混合割合で含有することを特徴とするブロック共重合体組成物。

成分Aは、

- (1) 単量体単位として55～95質量%のビニル芳香族炭化水素および5～45質量%の共役ジエンからなり、
- (2) ビニル芳香族炭化水素を主体とするハードセグメントブロック部と共役ジエンを主体とするソフトセグメントブロック部から構成され、
- (3) ハードセグメントブロック部が、分子量の異なる2種のビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部S1及びS2からなり、S1及びS2の数平均分子量をそれぞれM1及びM2とすると、M1が75000～170000及びM2が14000～30000の範囲で、かつその比、M1/M2が4～9の範囲にあり、S1及びS2の割合がS1/S2=6～35/65～94（モル比）の範囲にあり、
- (4) カップリング反応により製造されるブロック共重合体であり、

成分Bは、

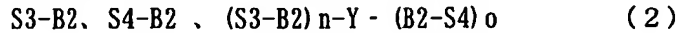
- (1) 単量体単位として55～95質量%のビニル芳香族炭化水素および5～45質量%の共役ジエンからなり、
- (2) ビニル芳香族炭化水素を主体とするハードセグメントブロック部と共役ジエンを主体とするソフトセグメントブロック部から構成され、
- (3) ハードセグメントブロック部が、分子量の異なる2種のビニル芳香族炭化水素を主体とするブロック部S3及びS4からなり、S3及びS4の数平均分子量をそれぞれM3及びM4とすると、M3が80000～160000及びM4が4000～12000の範囲で、かつその比、M3/M4が13～22の範囲にあり、S3及びS4の割合がS3/S4=5～30/70～95（モル比）の範囲にあり、
- (4) カップリング反応により製造されるブロック共重合体である。

2. 成分Aが下記の(1)に記載される3種のブロック共重合体の混合物であり、かつ、成分Bが下記の(2)に記載される3種のブロック共重合体の混合物である請求項1に記載のブロック共重合体組成物。

$$S1-B1、S2-B1、(S1-B1)_i-X-(B1-S2)_m \quad (1)$$

(式中、S1、S2はビニル芳香族炭化水素を主体とするハードセグメントブロック部を表し、B1は共役ジエンを主体とするソフトセグメントブロック部を表し、B1

の数平均分子量は10000～30000の範囲にある。Xはカップリング剤の残基を示す。i、mは0以上の整数を示し、i+mは1以上8以下である。)



(式中、S3、S4はビニル芳香族炭化水素を主体とするハードセグメントブロック部を表し、B2は共役ジエンを主体とするソフトセグメントブロック部を表し、B2の数平均分子量は9000～20000の範囲にある。Yはカップリング剤の残基を示す。n、oは0以上の整数を示し、n+oは1以上8以下である。)

3. 成分A及び成分Bがエポキシ化油脂を用いてカップリングさせたブロック共重合体である請求項1または2に記載のブロック共重合体組成物。

4. エポキシ化油脂がエポキシ化大豆油である請求項3に記載のブロック共重合体組成物。

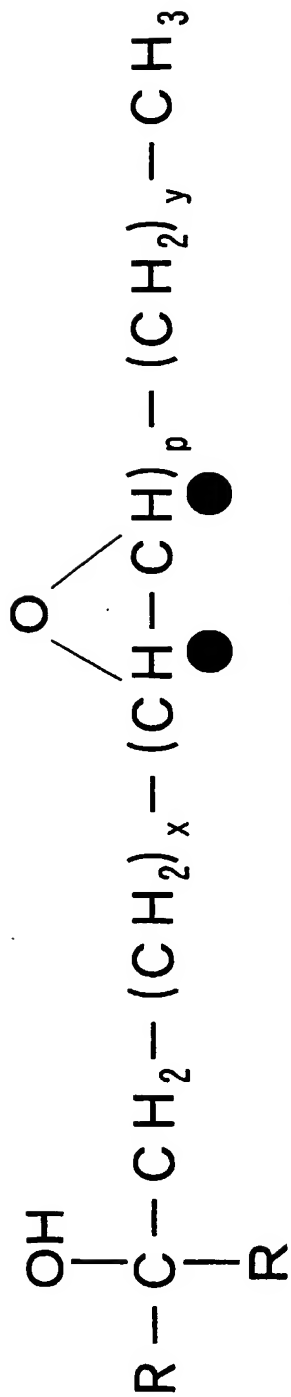
5. 成分A及び成分Bを含有するブロック共重合体組成物におけるエポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の比が、エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基及び該開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対して、0.7未満であることを特徴とする請求項3または4に記載のブロック共重合体組成物。

6. 成分A及び成分Bを溶液状態で混合してなる請求項1～5のいずれかに記載のブロック共重合体組成物。

7. 請求項1～6のいずれかに記載のブロック共重合体組成物と、それ以外の熱可塑性樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物。

8. 請求項1～6のいずれかに記載のブロック共重合体組成物又は請求項7に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体。

1 / 2

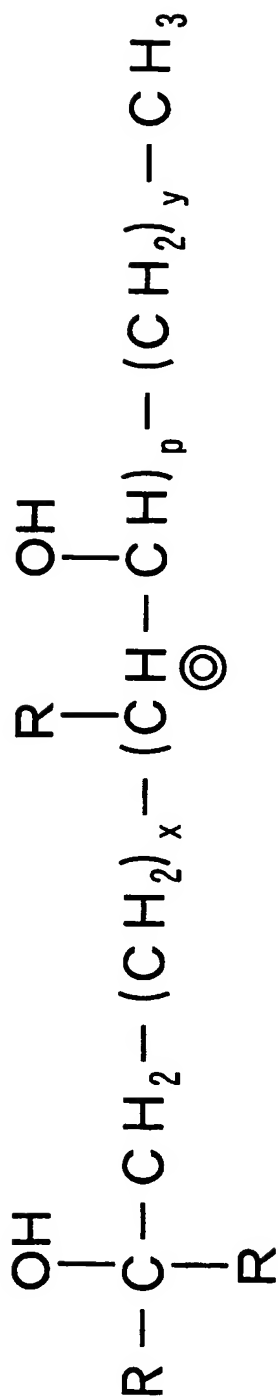


x及びyは0以上の整数

p=1、2、又は3

Rはポリマー鎖

図1



x及びyは0以上の整数

p=1、2、又は3

Rはポリマー鎖

図2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011099

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L53/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L53/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-1766 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 January, 2003 (08.01.03), All references (Family: none)	1-8
A	JP 7-216186 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 15 August, 1995 (15.08.95), All references (Family: none)	1-8
A	JP 7-238207 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 September, 1995 (12.09.95), All references & EP 669350 A1 & US 5532319 A1	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
24 August, 2004 (24.08.04)Date of mailing of the international search report
07 September, 2004 (07.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.